

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

明 細 書

ピラゾール誘導体およびそれを用いた除草剤

発明の背景

1. 発明の分野

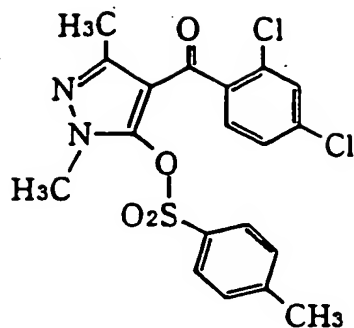
本発明は、新規なピラゾール誘導体およびそれを用いた除草剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、トウモロコシに対する薬害がなく、広範な畑地雑草を低薬量で防除しうるピラゾール誘導体、およびそれを用いた除草剤に関するものである。

2. 関連技術の説明

雑草防除作業の省力化や農園芸作物の生産性向上にとって、除草剤はきわめて重要な薬剤であり、そのため長年にわたって除草剤の研究開発が積極的行われ、現在多種多様な薬剤が実用化されている。しかし、今日においてもさらに卓越した除草特性を有する新規薬剤、特に栽培作物に薬害を及ぼすことなく、対象雑草のみを選択的に、かつ低薬量で防除しうる薬剤の開発が望まれている。

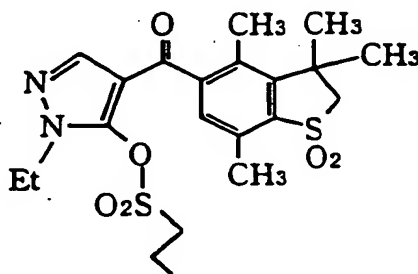
従来、トウモロコシなどの栽培時には、トリアジン系除草剤であるアトラジン (atrazine) や、酸アニリド系除草剤であるアラクロール (alachlor) およびメトラクロール (metolachlor) が用いられてきたが、アトラジンはイネ科雑草に対する活性が低く、アラクロール、メトラクロールは逆に広葉雑草に対する活性が低い。したがって現在のところ、単一の薬剤でイネ科および広葉の雑草を一度に防除することは困難であるのが実状である。さらに、これらの除草剤は高薬量を必要とし、環境問題上好ましくない。

ところで、特定の4-ベンゾイル誘導体が除草活性を有することは、公知であり(特開昭63-122672号、同63-122673号、同63-170365号、特開平1-52759号、同2-173号、同2-288866号公報など)、現在市販されている除草剤としては下記化学式で示されるピラソレートがある。

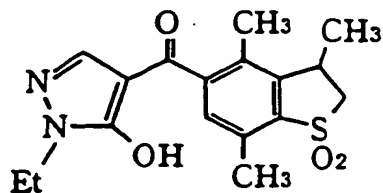


しかし、これらの4-ベンゾイル誘導体は、除草活性を有するものの、実用的には不十分であり、とりわけノビエ、エノコログサ等のイネ科雑草に対する除草活性が著しく劣っている。

これらの欠点を解消するためにベンゾ[b]チオフェン環とピラゾール環を結合させた化合物が、特許出願されている（WO96/25412号）。この公報に記載の化合物の代表例を以下に示す。



また、WO97/08164号には、以下の化合物が記載されている。



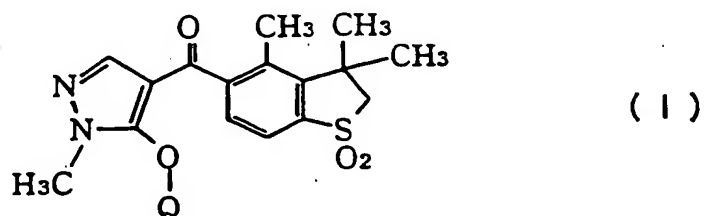
これらの国際公開公報に具体的に例示されている、上記2種の化合物を含むベンゾ[b]チオフェン誘導体の除草活性は、上記ベンゾイル誘導体に比べて高いが、さらに高い除草活性を持つ化合物が望まれていた。

発明の開示

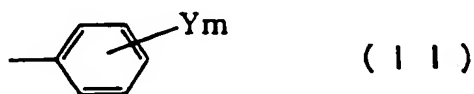
本発明は、このような事情のもとで、トウモロコシに対する薬害がなく、広範な畑地雑草を低薬量で防除しうる新規なピラゾール誘導体を提供することを第1の目的とし、また、このピラゾール誘導体を含有する除草剤を提供することを第2の目的とするものである。

そこで、本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ベンゾ[b]チオフェン環とピラゾール環を結合させた特定構造のピラゾール誘導体が、アオゲイトウ類に対する活性が大きく向上すると共に、土壌処理活性も向上する上、トウモロコシに対する薬害がないことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1の目的は、一般式(I)



(式中、Qは水素原子、 $-SO_2-R'$ 基、 $-CO-R'$ 基または $-CH_2CO-R'$ 基を示し、 R' は $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル基または式(II)



で示される基であり、Yはハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、mは0~3の整数を示し、mが2または3の場合、各Yはたがいに同一でも異なってもよい。)

で表されるピラゾール誘導体またはその塩、によって達成される。

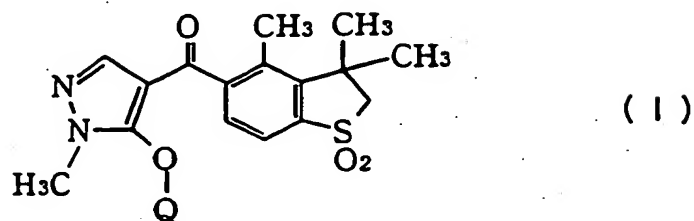
また、第2の目的は、前記一般式(I)で表されるピラゾール誘導体およびその塩の中から選ばれる少なくとも1種を有効成分として含有する除草剤、によっ

て達成される。

発明の好適な態様

まず、本発明のピラゾール誘導体について説明する。

本発明のピラゾール誘導体は、一般式 (I)



で表される化合物である。

一般式 (I) において、Qは水素原子、 $-SO_2-R^1$ 基、 $-CO-R^1$ 基または $-CH_2CO-R^1$ 基であり、また R^1 は $C_1 \sim C_8$ アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基、 $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル基または式 (II)



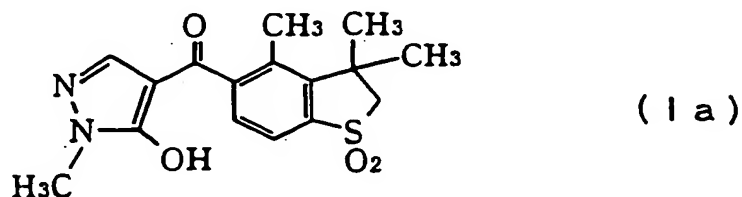
で示される基である。

ここで、 R^1 のうちの $C_1 \sim C_8$ アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基およびオクチル基が挙げられ、これらの中で炭素数3以上のものは、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。 R^1 のうちの $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が挙げられる。なお、環上には、全炭素数が1~4の範囲内で、適当なアルキル基が導入されていてもよい。 R^1 のうちの $C_1 \sim C_8$ ハロアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基及びオクチル基の水素原子を1つ以上のハロゲ

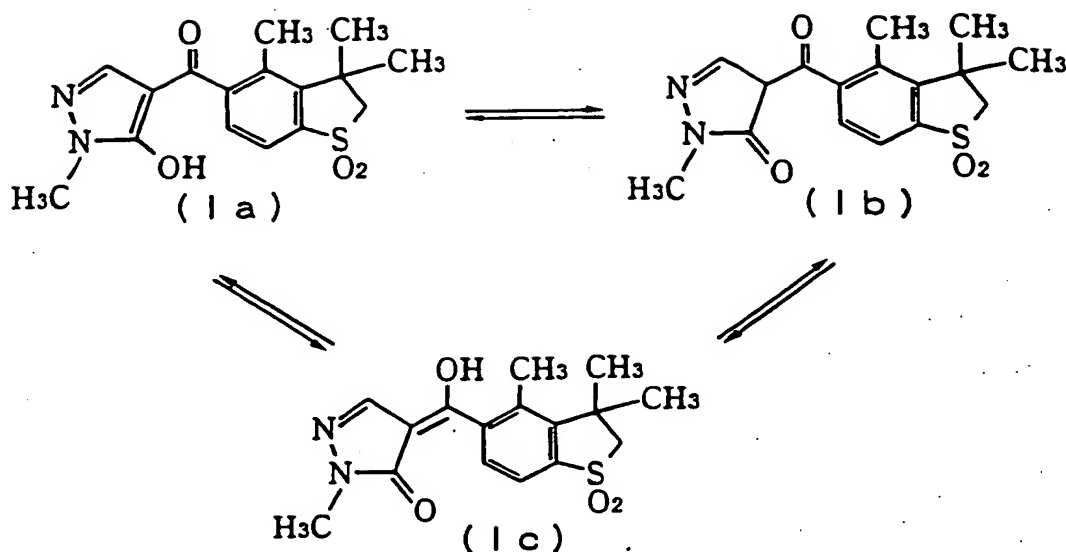
ン原子、すなわちフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子で置換したものが挙げられ、これらの中で炭素数3以上のものは、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。なお、2つ以上のハロゲン原子で置換する場合は、該ハロゲン原子はたがいに同一であっても、異なってもよい。

また、 R^1 のうちの前記式(II)で示される基においては、Yはハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基である。ここで、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基が挙げられ、これらの中で炭素数3および4のものは、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。また $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基が挙げられ、これらの中で炭素数3および4のものは、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。さらに、 $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基およびブチル基の水素原子を1つ以上のハロゲン原子、すなわちフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子で置換したものが挙げられ、これらの中で炭素数3および4のものは、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。なお、2つ以上のハロゲン原子で置換する場合は、該ハロゲン原子はたがいに同一であっても、異なってもよい。 m は0~3の整数であって、 m が2または3の場合、各Yはたがいに同一であっても異なってもよい。

一般式(I)において、Qが水素原子であるピラゾール誘導体、すなわち式(Ia)



で表される化合物は、互変異性のため、3種の構造をとりうるが、本発明のピラゾール誘導体は、これらすべての構造を含有するものである。



また、式 (I a) で表されるピラゾール誘導体は酸性物質であり、塩基と処理することにより、容易に塩とすることができ、この塩も本発明のピラゾール誘導体に含有されるものである。ここで塩基としては特に制限はなく、公知の塩基、例えばアミン類やアニリン類等の有機塩基やナトリウム化合物やカリウム化合物等の無機塩基が挙げられる。アミン類としてはモノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン等が挙げられる。アルキルアミン類中のアルキル基は通常 $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。アニリン類としてはアニリンやモノアルキルアニリン、ジアルキルアニリン等が挙げられる。アルキルアニリン類中のアルキル基は通常 $C_1 \sim C_4$ アルキル基である。ナトリウム化合物としては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等であり、カリウム化合物としては水酸化カリウム、炭酸カリウム等である。

次に、本発明の除草剤は、一般式 (I) で表される本発明のピラゾール誘導体およびその塩の中から選ばれる少なくとも 1 種を有効成分として含有するものであって、これらの化合物を溶媒等の液状担体または鉱物質微粉等の固体担体と混合し、水和剤、乳剤、粉剤、粒剤等の形態に製剤化して使用することができる。製剤化に際して乳化性、分散性、展着性等を付与するためには界面活性剤を添加すればよい。

本発明の除草剤を水和剤の形態で用いる場合、通常は本発明のピラゾール誘導体やその塩を 10 ～ 55 重量%、固体担体 40 ～ 88 重量%および界面活性剤 2

～5重量%の割合で配合して組成物を調製し、これを用いればよい。また、乳剤の形態で用いる場合、通常は本発明のピラゾール誘導体やその塩を20～50重量%、溶剤35～75重量%および界面活性剤5～15重量%の割合で配合して組成物を調製すればよい。一方、粉剤の形態で用いる場合、通常は本発明のピラゾール誘導体やその塩を1～15重量%、固体担体80～97重量%および界面活性剤2～5重量%の割合で配合して組成物を調製すればよい。さらに、粒剤の形態で用いる場合、通常は本発明のピラゾール誘導体やその塩を1～15重量%、固体担体80～97重量%および界面活性剤2～5重量%の割合で配合して組成物を調製すればよい。

ここで固体担体としては鉍物質の微粉が用いられ、この鉍物質の微粉としては、例えばケイソウ土、消石灰等の酸化物、リン灰石等のリン酸塩、セッコウ等の硫酸塩、タルク、パイロフェライト、クレー、カオリン、ベントナイト、酸性白土、ホワイトカーボン、石英粉末、ケイ石粉等のケイ酸塩等が挙げられる。

また溶剤としては有機溶媒が用いられ、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、o-クロロトルエン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素、シクロヘキサノール、アミルアルコール、エチレングリコール等のアルコール、イソホロン、シクロヘキサノン、シクロヘキセニルシクロヘキサノン等のケトン、ブチルセロソルブ、ジエチルエーテル、メチルエーテル等のエーテル、酢酸イソプロピル、酢酸ベンジル、フタル酸メチル等のエステル、ジメチルホルムアミド等のアミドあるいはこれらの混合物を挙げることができる。

さらに、界面活性剤としては、アニオン型（脂肪酸塩、アルキルスルフェート、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホスクシネート、アルキルホスフェート、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩、ポリオキシエチレンアルキルスルフェート）、ノニオン型（ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル）、カチオン型あるいは両性イオン型（アミノ酸、ベタイン等）のいずれも用いることができる。

本発明の除草剤には、有効成分として前記一般式 (I) で表されるピラゾール誘導体やその塩と共に、必要に応じ他の除草活性成分を含有させることができる。このような他の除草活性成分としては、従来公知の除草剤、例えばフェノキシ系、ジフェニルエーテル系、トリアジン系、尿素系、カーバメート系、チオールカーバメート系、酸アニリド系、ピラゾール系、リン酸系、スルホニルウレア系、オキサジアゾン系等を挙げることができ、これらの除草剤の中から適宜選択して用いることができる。

さらに、本発明の除草剤は必要に応じて殺虫剤、殺菌剤、植物調節剤、肥料等と混用することができる。

本発明の除草剤は、畑地用の除草剤として、土壌処理、土壌混和处理、茎葉処理のいずれの処理方法においても使用できる。本発明化合物の対象とする畑地雑草 (Cropland weeds) としては、例えばイヌホウズキ (*Solanum nigrum*)、チョウセンアサガオ (*Datura stramonium*) 等に代表されるナス科 (*Solanaceae*) 雑草、イチビ (*Abutilon theophrasti*)、アメリカキンゴジカ (*Sida spinosa*) 等に代表されるアオイ科 (*Malvaceae*) 雑草、マルバアサガオ (*Ipomoea purpurea*) 等のアサガオ類 (*Ipomoea purpurea*) やヒルガオ類 (*Calystegia* spp.) に代表されるヒルガオ科 (*convolvulaceae*) 雑草、イヌビユ (*Amaranthus lividus*) 等に代表されるヒユ科 (*Amaranthaceae*) 雑草、オナモミ (*Xanthium strumarium*)、ブタクサ (*Ambrosia artemisiaefolia*)、ヒマワリ (*Helianthus annuus*)、ハキダメギク (*Galinsoga ciliata*)、セイヨウトゲアザミ (*Cirsium arvense*)、ノボロギク (*Senecio vulgaris*)、ヒメジョオン (*Erigeron annuus*) 等に代表されるキク科 (*Compositae*) 雑草、イヌガラシ (*Rorippa indica*)、ノハラガラシ

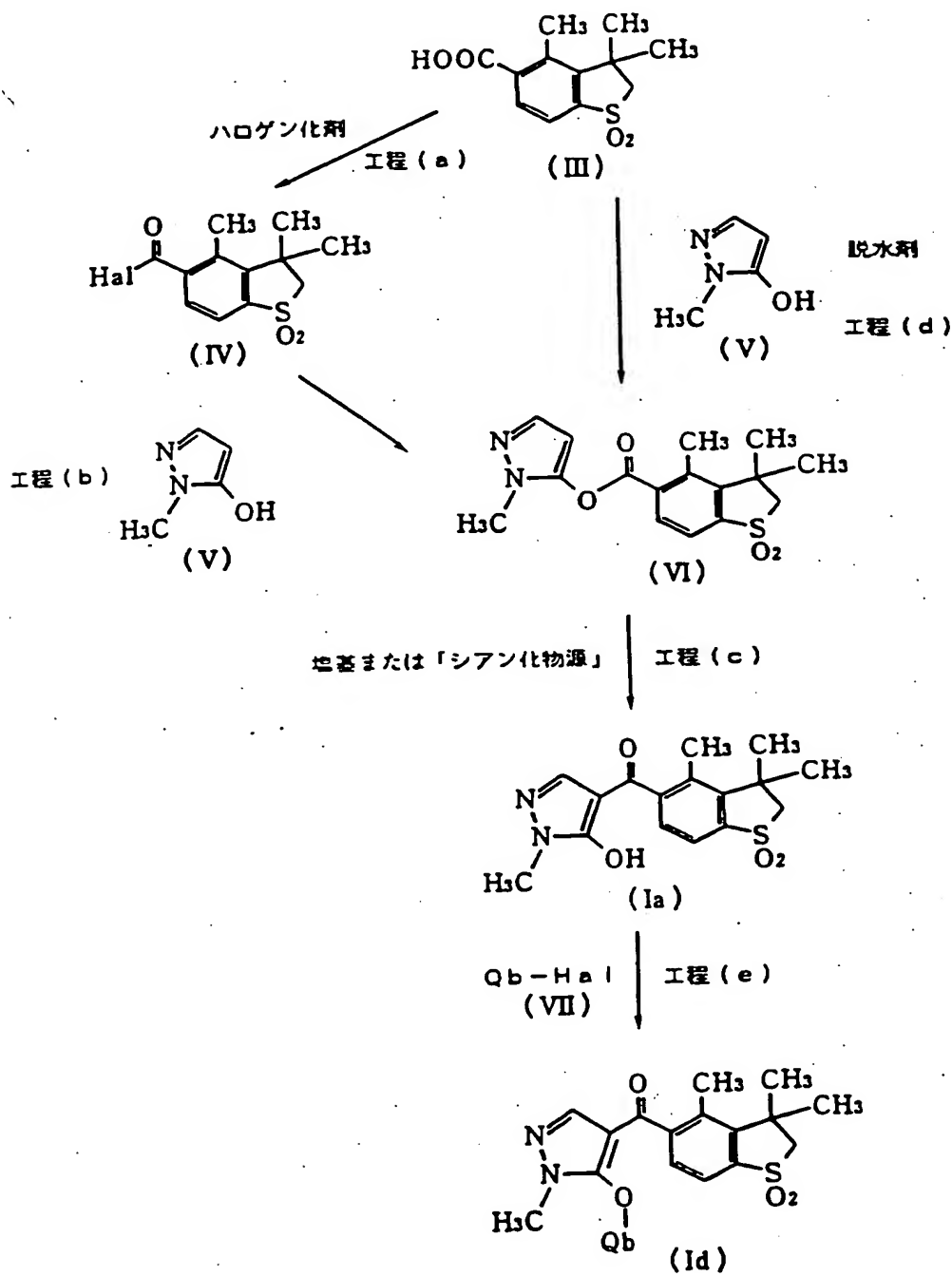
(*Sinapis arvensis*)、ナズナ (*Capsella bursa-pastoris*) 等に代表されるアブラナ科 (*Cruciferae*) 雑草、イヌタデ (*Polygonum blumei*)、ソバカズラ (*Polygonum convolvulus*) 等に代表されるタデ科 (*Polygonaceae*) 雑草、スベリヒユ (*Portulaca oleracea*) 等に代表されるスベリヒユ科 (*Portulacaceae*) 雑草、シロザ (*Chenopodium album*)、コアカザ (*Chenopodium ficifolium*)、ホウキギ (*Kochia scoparia*) 等に代表されるアサガオ科 (*Chenopodiaceae*) 雑草、ハコベ (*Stellaria media*) 等に代表されるナデシコ科 (*Caryophyllaceae*) 雑草、オオ

イヌノフグリ (*Veronica persica*) 等に代表されるゴマノハグサ科 (*Scrophulariaceae*) 雑草、ツユクサ (*Commelina communis*) 等に代表されるツユクサ科 (*Commelinaceae*) 雑草、ホトケノザ (*Lamium amplexicaule*)、ヒメオドリコソウ (*Lamium purpureum*) 等に代表されるシソ科 (*Labiatae*) 雑草、コニシキソウ (*Euphorbia supina*)、オオニシキソウ (*Euphorbia maculata*) 等に代表されるトウダイグサ科 (*Euphorbiaceae*) 雑草、トゲナシヤエムグラ (*Galium spurium*)、ヤエムグラ (*Galium aparine*)、アカネ (*Rubia akane*) 等に代表されるアカネ科 (*Rubiaceae*) 雑草、スミレ (*Viola arvensis*) 等に代表されるスミレ科 (*Violaceae*) 雑草、アメリカツノクサネム (*Sesbania exaltata*)、エビスグサ (*Cassia obtusifolia*) 等に代表されるマメ科 (*Leguminosae*) 雑草などの広葉雑草 (*Broad-leaved weeds*)、野生ソルガム (*Sorghum bicolor*)、オオクサキビ (*Panicum dichotomiflorum*)、ジョンソングラス (*Sorghum halepense*)、イヌビエ (*Echinochloa crus-galli*)、メヒシバ (*Digitaria adscendens*)、カラスムギ (*Avena fatua*)、オヒシバ (*Eleusine indica*)、エノコログサ (*Setaria viridis*)、スズメノテッポウ (*Alopecurus aequalis*) 等に代表されるイネ科雑草 (*Graminaceous weeds*)、ハマスゲ (*Cyperus rotundus*, *Cyperus esculentus*) 等に代表されるカヤツリグサ科雑草 (*Cyperaceous weeds*) 等が挙げられる。

また、本発明化合物は水田用の除草剤として、湛水下の土壌処理および茎葉処理のいずれの処理においても使用できる。水田雑草 (*Paddy weeds*) としては、例えばヘラオモダカ (*Alisma canaliculatum*)、オモダカ (*Sagittaria trifolia*)、ウリカワ (*Sagittaria pygmaea*) 等に代表されるオモダカ科 (*Alismataceae*) 雑草、タマガヤツリ (*Cyperus difformis*)、ミスガヤツリ (*Cyperus serotinus*)、ホタルイ (*Scirpus juncoides*)、クロダワイ (*Eleocharis kuroguwai*) 等に代表されるカヤツリグサ科 (*Cyperaceae*) 雑草、アゼナ (*Lindenia pyxidaria*) 等に代表されるゴマノハグサ (*Scrophulariaceae*) 雑草、コナギ (*Monochoria vaginalis*) 等に代表されるミズアオイ科 (*Potamogetonaceae*) 雑草、ヒルムシロ (*Potamogeton distinctus*) 等に代表されるヒルムシロ科 (*Potamogetonaceae*) 雑草、キカシグサ (*Rotala indica*) 等に代表されるミソハギ科 (*Lythraceae*) 雑草、タイヌビエ (*Echinochloa crus-galli*) 等に代表されるイネ科 (*Gramineae*) 雑草等が

挙げられる。

本発明の一般式 (I) で示されるピラゾール誘導体は下記方法によって製造することができる。



なお上記反応式中、

Q bは $-\text{SO}_2-\text{R}'$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}'$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{R}'$ 基であり、

R' は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキル基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ ハロアルキル基または式 (II)



(式中、Yはハロゲン原子、ニトロ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ基または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ ハロアルキル基、mは0から3の整数を表す。)

で表される基であり、H a lはハロゲン原子を表す。

すなわち、式 (III) で表わされる化合物を、ハロゲン化剤と反応させて、一般式 (IV) で表される化合物を得、次いでこの化合物を式 (V) に示す化合物と反応させて、式 (VI) で表される化合物を得、次いでこの化合物を転位反応させて、式 (I a) で示されるピラゾール誘導体を得る。式 (I a) で示されるピラゾール誘導体は、一般式 Q b-H a l (VII) に示す化合物と反応させて、一般式 (I d) で示されるピラゾール誘導体を得ることができる。また式 (VI) で表される化合物を得る方法としては、式 (III) で表される化合物をジシクロヘキシルカルボジイミド (以下、「DCC」という) などの脱水剤の存在下、式 (V) に示す化合物と反応させることによって得られる。

以下、上記製造法を各工程毎に詳述する。

工程 (a) は式 (III) の化合物をハロゲン化剤 (塩化チオニル、オキシ塩化リン等) と反応させて一般式 (IV) の化合物を得る工程である。この工程 (a) は、式 (III) の化合物に対して等モル以上のハロゲン化剤を用いて行なうのが好ましい。この反応は不活性溶媒 (塩化メチレン、クロロホルム等) で希釈して行なっても良く、無溶媒で行なっても良い。ハロゲン化剤である塩化チオニルを溶媒として過剰に用いても良い。反応温度は特に制限はないが、 $0^\circ\text{C}\sim$ 溶媒の沸点までの温度が好ましく、 60°C またはその近傍が特に好ましい。

工程 (b) は、工程 (a) で得られた一般式 (IV) の化合物を式 (V) の化合物と反応させて式 (VI) の化合物を得る工程である。工程 (b) は、一般式 (IV)

の化合物と式(V)の化合物のモル比率を1:1~1:3程度にして、反応に不活性な溶媒、例えばジオキサン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどの溶媒中に行なうのが好ましい。反応温度は0~60℃が好ましいが、特に好ましくは0℃~室温の範囲内である。

また、化合物(III)と化合物(V)をDCCなどの脱水剤を用いて脱水反応させることによっても化合物(VI)を得ることができる(工程(d))。この縮合反応の際に用いる反応溶媒は、反応に不活性な溶媒であれば特に制限はないが、好ましくはアセトニトリル、第3アミルアルコールなどである。反応温度は、0℃~溶媒の沸点までの範囲であれば特に制限はないが、通常は室温が好ましい。脱水剤としては、上述のDCCの他に、1,1-カルボニルジイミダゾール(CDI)、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド(EDC)を用いることもできる。脱水剤の添加量は、化合物(III)に対して好ましくは1.0~3.0当量、より好ましくは1.0~1.5当量である。化合物(III)と化合物(V)の割合は、モル比率で好ましくは1:1~1:3の範囲であり、より好ましくは1:1~1:1.5である。化合物と化合物との縮合反応の反応時間は、1~48時間の範囲で充分であるが、通常は8時間程度で反応は完結する。

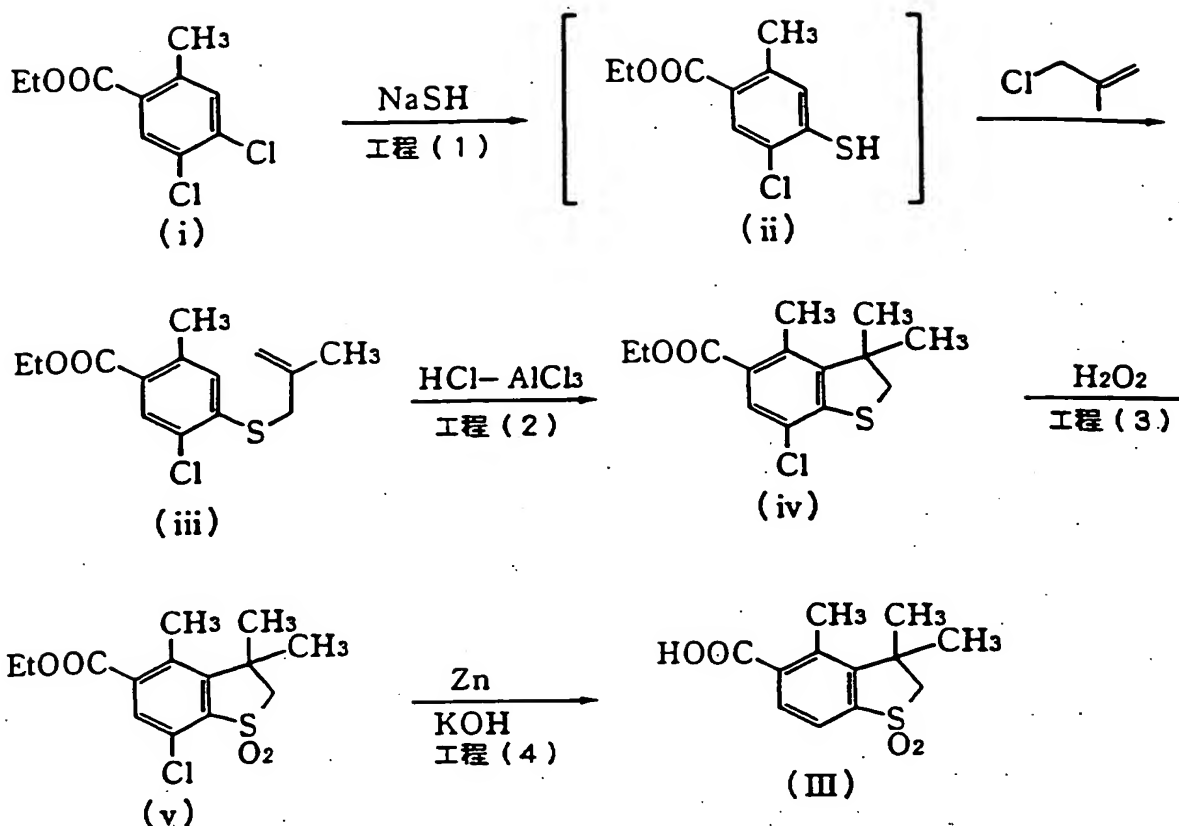
工程(c)は、工程(b)、工程(d)で得られた式(VI)の化合物を転位反応させて式(Ia)のピラゾール誘導体を得る工程である。この工程(c)においては、反応に不活性な溶媒、例えば塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、トルエン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの溶媒中に行うのが好ましい。特に好ましくはアセトニトリルである。工程(c)においては、適当な塩基(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジン等)を式(VI)の化合物に対して好ましくは1~4倍当量、より好ましくは1~2倍当量使用して反応させる。その際、シアン化水素もしくはシアン化物陰イオンを反応系内に発生させることのできる化合物、いわゆる『シアン化物源』を触媒的に共存させることによって、反応は円滑に進行する。シアン化物源としては、例えばシアン化ナトリウム、シアン化カリウムの様な金属シアン化物、

アセトンシアンヒドリン、メチルイソプロピルケトンシアンヒドリンの様な低級アルキル ($C_3 \sim C_5$) ケトンのシアンヒドリン化合物などが挙げられ、金属シアン化物を用いる場合には、反応中に、例えばクラウンエーテルの様な相間移動触媒を添加することにより、反応を円滑に進行させることができる。反応におけるシアン化物源の使用量は、式 (V) の化合物に対して好ましくは 0.01 ~ 0.5 モル当量、より好ましくは 0.05 ~ 0.2 モル当量である。反応温度は 0 ~ 80 °C が好ましいが、特に好ましくは 20 ~ 40 °C の範囲内である。

工程 (e) は、工程 (a) ~ (d) で得られた化合物 (I a) を塩基の存在下、 $Qb-Hal$ (VII) (Qb は先に定義したものを表し、 Hal はハロゲン原子を表す。) と不活性溶媒中で反応させて一般式 (I) において Q が水素原子以外の基であるピラゾール誘導体 (I d) を製造する。本反応において、化合物 (VII) はピラゾール誘導体 (I a) に対して、一般に 1 ~ 3 当量用いるのが好ましい。また、反応により副生するハロゲン化水素を捕捉するために、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基を式 (I a) の出発原料に対してモル比率で等量以上用いるのが好ましい、反応温度は、室温から用いる溶媒の沸点までの範囲とするのが好ましい。また反応に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル等のエーテル、メチルエチルケトン等のケトン、ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。またこれらの溶媒と水からなる 2 相系溶媒を用いることもでき、この場合、反応系内に例えばクラウンエーテル、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の相間移動触媒を加えることにより好ましい結果が得られる。

反応終了後、常法に従い、分液を行い、目的物を水層からジクロロメタン等の有機溶媒で抽出し、有機層を脱水した後、溶媒を留去することにより目的のピラゾール誘導体 (I d) を単離することができる。

また、上記工程に用いられる出発物質 (III) は以下に示す工程 (1), (2), (3) および (4) で製造できる。



以下各工程に沿って反応の内容を詳細に説明する。ここで、出発原料として用いた3,4-ジクロロ-6-メチル安息香酸エチルはWO97/08163号公報の方法に従って、合成できる。

工程 (1)

まず、式 (i) で示される安息香酸エステルを水硫化ナトリウムと反応させ、次いで塩化メタリルと反応させることにより、中間体として、式 (ii) で示されるチオフェノールを経て、式 (iii) で示されるスルフィド誘導体を得る。縮合方法としては、トルエン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の反応に不活性な溶媒中、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の塩基を用いて行うことができる。反応温度は室温～溶媒の還流温度までであるが、好ましくは80～130℃である。

工程 (2)

式 (iii) で示されるスルフィド誘導体を縮合環化させ、式 (iv) で示されるベンゾチオフェン誘導体を得る工程である。環化の方法としては、塩化アルミニウ

ム、フッ化水素、硫酸、五塩化リン、リン酸、ポリリン酸、塩化スズ、塩化亜鉛等の酸触媒の存在下脱水環化する方法が挙げられる。反応溶媒としては反応条件下、不活性なものならば制限はないが、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を用いることができる。

工程 (3)

式 (iv) で示されるベンゾチオフエン誘導体を酸化し、式 (v) で示されるベンゾチオフエン 1, 1-ジオキシド誘導体を得る工程である。酸化の方法としては、過酸化水素またはm-クロロ過安息香酸等の有機過酸を用いる方法が挙げられる。反応溶媒としては、反応条件下、不活性なものならば制限はないが、酢酸などの低級カルボン酸、ペンタン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を用いることができる。

工程 (4)

式 (v) で示されるベンゾチオフエン 1, 1-ジオキシド誘導体を還元・脱塩素化して式 (vi) で示されるカルボン酸誘導体を得る工程である。還元方法として特に制限はないが、例として、アルコール等の反応に不活性な溶媒中、例えば亜鉛粉末等の金属還元剤を用いる方法や、パラジウム、ニッケル等の還元触媒存在下、常圧または加圧下、水素添加する等により達成される。好ましくはエタノール-水を溶媒として用い、亜鉛粉末で反応温度 0℃～室温で反応させる。

このようにして得られた本発明のピラゾール誘導体の具体例を表 1 に示す。なお、表 1 において、“Pr” はプロピル基、“Bu” はブチル基、“c” は環状を示す。

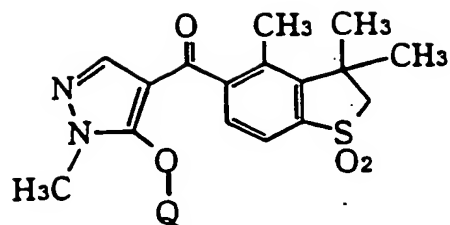


表 1

化合物 No.	Q	化合物 No.	Q
1	H	28	CH ₃ CO
2	CH ₃ SO ₂	29	C ₂ H ₅ CO
3	C ₂ H ₅ SO ₂	30	n-PrCO
4	n-PrSO ₂	31	i-PrCO
5	i-PrSO ₂	32	c-PrCO
6	c-PrSO ₂	33	n-BuCO
7	n-BuSO ₂	34	i-BuCO
8	i-BuSO ₂	35	s-BuCO
9	s-BuSO ₂	36	t-BuCO
10	t-BuSO ₂	37	c-C ₆ H ₁₁ CO
11	c-C ₆ H ₁₁ SO ₂	38	n-C ₆ H ₁₁ CO
12	n-C ₆ H ₁₁ SO ₂	39	C ₆ H ₅ CO
13	ClCH ₂ SO ₂	40	o-CH ₃ C ₆ H ₄ CO
14	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂	41	m-CH ₃ C ₆ H ₄ CO
15	C ₆ H ₅ SO ₂	42	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO
16	o-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	43	p-FC ₆ H ₄ CO
17	m-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	44	p-ClC ₆ H ₄ CO
18	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	45	p-BrC ₆ H ₄ CO
19	p-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ SO ₂	46	p-IC ₆ H ₄ CO
20	p-FC ₆ H ₄ SO ₂	47	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO
21	p-ClC ₆ H ₄ SO ₂	48	p-NO ₂ C ₆ H ₄ CO
22	p-BrC ₆ H ₄ SO ₂	49	C ₆ H ₅ COCH ₂
23	p-IC ₆ H ₄ SO ₂	50	(C ₂ H ₅) ₃ NH ⁺
24	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ SO ₂	51	iPrNH ₃ ⁺
25	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂	52	Na
26	p-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂		
27	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₃ SO ₂		

本発明のピラゾール誘導体は、トウモロコシに対する薬害がなく、広範な畑地雑草を低薬量で防除することができる。

次に、製造実施例及び除草剤実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

製造参考例 1 (工程(1))

(2-クロロ-4-エトキシカルボニル-5-メチルフェニル) (2-メチル-2-プロペン) スルフィドの合成

3, 4-ジクロロ-6-メチル安息香酸エチル 10 g (43 mmol)、70 重量 % 水硫化ナトリウム 8.53 g (2.5 当量, 0.11 mol) を DMF (ジメチルホルムアミド) 40 ml に懸濁し、窒素気流中 80 °C で 3 時間撹拌した。反応溶液を冷却し、氷水、酢酸エチル、濃塩酸 15 ml を順次加えた後、二層分離を行った。有機層を 5 % 塩酸で 3 回、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、アセトン 40 ml に溶解し、炭酸カリウム 5.93 g (1.0 当量, 43 mmol) を加え、氷水浴で冷却した。メタリルクロリド 4.7 ml (1.1 当量, 48 mmol) を加え、そのまま 10 分間撹拌し、室温に戻しながら 30 分間撹拌した後、1 時間加熱還流した。アセトンを減圧留去後、水を加え、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、(2-クロロ-4-エトキシカルボニル-5-メチルフェニル) (2-メチル-2-プロペン) スルフィドの粗生成物 11.0 g (収率 80 %) を得た。

¹H-NMR (クロロホルム-d) : 1.37(t, 3H), 1.87(s, 3H), 2.57(s, 3H), 3.59(s, 2H), 4.30(q, 2H), 4.93(s, 1H), 5.00(s, 1H), 6.98(s, 1H), 7.22(s, 1H), 7.87(s, 1H).

製造参考例 2 (工程(2))

7-クロロ-5-エトキシカルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェンの合成

塩化アルミニウム 8.44 g (3.0 当量, 63 mmol) を塩化メチレン 70 ml に懸濁し、反応系内に塩酸ガスを導入しながら、室温で 10 分間、0 °C に冷却し

ながら10分間攪拌した。反応溶液に(2-クロロ-4-エトキシカルボニル-5-メチルフェニル)(2-メチル-2-プロペン)スルフィド6.0g(～21mmol)を塩化メチレン20mlに溶解した溶液を滴下し、そのまま10分間攪拌した後、室温に戻しながら3時間攪拌した。反応溶液を氷に加え、塩化メチレンで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、7-クロロ-5-エトキシカルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェンの粗生成物5.50gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物3.67g(収率60%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (クロロホルム-d) : 1.30(t,3H), 1.52(s,6H), 2.52(s,3H), 3.17(s,2H), 4.30(q,2H), 7.58(s,1H).

製造参考例3 (工程(3))

7-クロロ-5-エトキシカルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン-1,1-ジオキシドの合成

7-クロロ-5-エトキシカルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン6.7g(24mmol)を1,2-ジクロロエタン13mlに溶解し、酢酸4.8ml(3.5当量, 84mmol)、30重量%過酸化水素水5.6ml(2.3当量, 55mmol)を順次加え、80℃で3.5時間攪拌した。反応溶液に氷水を加えた後、亜硫酸ナトリウム3.0g(23mmol)を水30mlに溶解した溶液を加えた。酢酸エチルで抽出し、炭酸ナトリウム水溶液で2回、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、7-クロロ-5-エトキシカルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン-1,1-ジオキシドの粗生成物7.21gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物6.40g(収率90%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (クロロホルム-d) : 1.43(t,3H), 1.65(s,6H), 2.57(s,3H), 3.43(s,2H), 4.39(q,2H), 7.67(s,1H).

製造参考例4 (工程(4))

5-カルボキシル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン-1,1-ジオキシドの合成

7-クロロ-5-エトキシカルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジ

ヒドロベンゾチオフエン-1, 1-ジオキシド 6.56 g (21 mmol) をエタノール 26 ml に溶解し、20 重量% 水酸化カリウム水溶液 20 ml、亜鉛粉末 3.38 g (2.5 当量, 52 mmol) を順次加え、80 °C で 4 時間撹拌した。水を加え、亜鉛を濾過した後、濾液を酢酸エチルで抽出し、5% 塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、5-カルボキシル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフエン-1, 1-ジオキシドの粗生成物 5.75 g (収率 定量的) を得た。

¹H-NMR (クロロホルム-d) : 1.70(s, 3H), 2.72(s, 3H), 3.37(s, 2H), 7.64(d, 1H), 7.98(d, 1H).

以下、製造実施例を示す。

製造実施例 1

5-(1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル)カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフエン-1, 1-ジオキシド (化合物 1)

5-カルボキシル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフエン-1, 1-ジオキシド 1.0 g (3.9 mmol) をジクロロエタン 10 ml に溶かし、塩化チオニル 0.95 g (2.0 当量, 8.0 mmol) を加え、60 °C で 30 分間加熱撹拌した。過剰の塩化チオニルとジクロロエタンを留去し、得られた酸塩化物をアセトニトリル 10 ml に溶かした。次いで、トリエチルアミン 0.96 g (2.4 当量, 9.5 mmol) と 1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール塩酸塩 0.56 g (1.1 当量, 4.2 mmol) を加え、室温で 4 時間撹拌した。その後、さらにトリエチルアミン 0.48 g (1.2 当量, 4.7 mmol) とアセトンシアンヒドリル 3 滴を加え、室温で 1 日撹拌した。反応終了後、2% 炭酸カリウム水溶液で抽出し、塩化メチレンで水層を洗浄した。水層を 5% 塩酸で中和し、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去することにより、標題の目的物 0.88 g (収率 67%) を得た。

製造実施例 2

5-(1'-メチル-5'-n-プロパンスルホニルオキシピラゾール-4'-

イル) カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド (化合物4)

5-(1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル) カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.48 g (1.4 mmol) を塩化メチレン 5 ml に溶かし、水 5 ml、炭酸カリウム 0.40 g (2.1 当量, 2.9 mmol)、n-プロパンスルホニルクロライド 0.40 g (2.0 当量, 2.8 mmol)、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム (触媒量) を加えた。そして、室温で 1 日攪拌した。反応終了後、塩化メチレン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で溶媒を留去した。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-(1'-メチル-5'-n-プロパンスルホニルオキシピラゾール-4'-イル) カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.43 g (収率 68%) を得た。

化合物 2, 3, 5, 7, 8, 12~15, 18, 19, 21, 24~27 のスルホン酸エステル類は、n-プロパンスルホニルクロライドの代わりに対応するスルホニルクロライドを用いた以外は、上記製造実施例と同様の操作を行うことにより、目的物を得た。

製造実施例 3

5-(1'-メチル-5'-n-プロピオニルオキシピラゾール-4'-イル) カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド (化合物 30)

5-(1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル) カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.50 g (1.5 mmol) を塩化メチレン 5 ml に溶かし、トリエチルアミン 0.18 g (1.2 当量, 1.8 mmol)、プロピオニルクロライド 0.17 g (1.2 当量, 1.8 mmol) を加えた。そして、室温で 1 日攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を留去した。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-(1'-メチル-5'-n-プロピオニルオキシピラゾール-4'-イル) カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベン

・： ヲチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.28 g (収率 48%) を得た。

化合物 29, 32, 37, 39, 42 のカルボン酸エステル類は、プロピオニルクロライドの代わりに対応するカルボン酸クロライドを用いた以外は、上記製造実施例と同様の操作を行うことにより、目的物を得た。

製造実施例 4

5-(1'-メチル-5'-フェナシロキシピラゾール-4'-イル)カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド (化合物 49)

5-(1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル)カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.50 g (1.5 mmol) をアセトン 5 ml に溶かし、炭酸カリウム 0.31 g (1.5 当量, 2.2 mmol) 臭化フェナシル 0.45 g (1.5 当量, 2.3 mmol) を加えた。そして、室温で 1 日攪拌した。反応終了後、塩化メチレン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、減圧下で溶媒を留去した。得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、5-(1'-メチル-5'-フェナシロキシピラゾール-4'-イル)カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.56 g (収率 83%) を得た。

製造実施例 5

トリエチルアミン塩 (化合物 50)

5-(1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル)カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシド 0.50 g (1.5 mmol) をアセトニトリル 10 ml に溶かし、トリエチルアミン 0.29 g (2.9 mmol, 1.9 当量) を加えた。溶媒を減圧下で留去し、5-(1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル)カルボニル-3, 3, 4-トリメチル-2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン-1, 1-ジオキシドトリエチルアミン塩 0.64 g を得た。

化合物 51 のイソプロピルアミン塩は、トリエチルアミンの代わりにイソプロピルアミンを用いた以外は、上記製造実施例と同様の操作を行うことにより、目

的物を得た。

製造実施例 6

ナトリウム塩（化合物 5 2）

5-（1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル）カルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン-1,1-ジオキシド 1.0 g（3.0 mmol）をテトラヒドロフラン 10 ml に溶かし、水素化ナトリウム（60 重量%、油性、n-ヘキサンで洗浄）0.12 g（3.0 mmol, 1.0 当量）を加えた。生成した沈殿をろ別したのち、酢酸エチルで洗浄し、5-（1'-メチル-5'-ヒドロキシピラゾール-4'-イル）カルボニル-3,3,4-トリメチル-2,3-ジヒドロベンゾチオフェン-1,1-ジオキシド ナトリウム塩 0.27 g（収率 25%）を得た。

製造実施例で得られた化合物の物性値、収率を表 2～表 6 に示す。

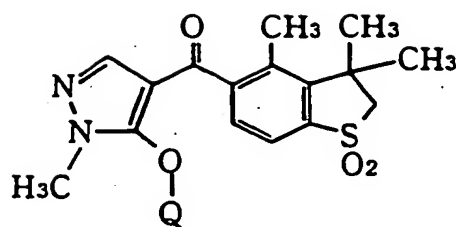


表 2

化 合 物 No.	Q	收 率 (%)	¹ H-NMR (chloroform-d)	IR (KBr, cm ⁻¹)	mp °C
1	H	67	1.70(s,6H), 2.50(s,3H), 3.38(s,2H), 3.73(s,3H), 7.32(s,1H), 7.53(d,1H), 7.64(d,1H).	3000, 1660, 1540, 1300, 1130.	260.0- 267.7
2	CH ₃ SO ₂	66	1.69(s,6H), 2.45(s,3H), 3.38(s,2H), 3.57(s,3H), 3.90(s,3H), 7.44(s,1H), 7.46(d,1H), 7.62(d,1H)	2990, 2950, 1670, 1550, 1300, 1180, 1130.	
3	C ₂ H ₅ SO ₂	76	1.63(t,3H), 1.68(s,6H), 2.45(s,3H), 3.37(s,2H), 3.67(q,2H), 3.57(s,3H), 3.90(s,3H), 7.45(d,1H), 7.46(s,1H), 7.62(d,1H).	3000, 2980, 1670, 1550, 1300, 1180, 1130.	156.6- 158.7
4	n-PrSO ₂	68	1.18(t,3H), 1.69(s,6H), 1.9- 2.4(m,2H), 2.46(s,3H), 3.38(s,2H), 3.5-3.8(m,2H), 3.90(s,3H), 4.23(q,2H), 7.38(d,1H), 7.46(s,1H), 7.61(d,1H).	2970, 2930, 1660, 1550, 1370, 1300, 1170, 1120.	150.8- 153.8
5	i-PrSO ₂	60	1.59(d,6H), 1.68(s,6H), 2.46(s,3H), 3.37(s,2H), 3.84(sep,1H), 3.90(s,3H), 7.43(d,1H), 7.51(s,1H), 7.64(d,1H).	3480, 3450, 3020, 2970, 1670, 1555, 1390, 1375, 1310, 1185, 1130.	152.3- 159.3

表 3

化合物 No.	Q	收 率 (%)	¹ H-NMR (chloroform-d)	IR (KBr, cm ⁻¹)	mp °C
7	n-BuSO ₂	93	1.01(t,3H), 1.69(s,6H), 1.5-2.2(m,4H), 2.45(s,3H), 3.38(s,2H), 3.6-3.8(m,2H), 3.90(s,3H), 7.45(s,1H), 7.46(d,1H), 7.61(d,1H).	2990, 1670, 1550, 1310, 1130, 1180.	
8	i-BuSO ₂	82	1.21(d,6H), 1.69(s,6H), 2.45(s,3H), 2.3-2.6 (m,1H), 3.38(s,2H), 3.63(d,1H), 3.90(s,3H), 7.45(s,1H), 7.46(d,1H), 7.62(d,1H).	2980, 1670, 1540, 1300, 1120, 1160.	
12	n-C ₈ H ₁₇ SO ₂	60	0.88(t,3H), 1.20-1.52(m,12H), 1.65(s,3H), 2.44(s,3H), 3.37(s,2H), 3.60-3.77(m,2H), 3.90(s,3H), 7.41(d,1H), 7.43(s,1H), 7.65(d,1H).	3500, 2940, 1660, 1540, 1380, 1300, 1170, 1130.	
13	ClCH ₂ SO ₂	42	1.69(s,6H), 2.45(s,3H), 3.38(s,2H), 3.92 (s,3H), 5.36(s,2H), 7.43(d,1H), 7.43(s,1H), 7.67(d,1H).	2950, 1660, 1545, 1410, 1400, 1300, 1180, 1120.	186.2-187.0
14	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂	55	1.68(s,6H), 2.44(s,3H), 2.3-2.7(m,2H), 3.38(s,2H), 3.7-4.0(m,4H), 3.90 (s,3H), 7.41(d,1H), 7.44(s,1H), 7.66(d,1H).	2950, 1660, 1545, 1380, 1300, 1170, 1120.	
15	C ₆ H ₅ SO ₂	79	1.68(s,6H), 2.43(s,3H), 3.37(s,2H), 3.81 (s,3H), 7.5-8.07(m,8H).	2950, 1660, 1545, 1395, 1370, 1300, 1205, 1180, 1125.	

表 4

化合物 N .	Q	收 率 (%)	¹ H-NMR (chloroform-d)	IR (KBr, cm ⁻¹)	mp °C
18	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂	68	1.68(s,6H), 2.44(s,3H), 2.45(s,3H), 3.37(s,2H), 3.79 (s,3H), 7.23-7.77(m,7H).	3000, 1670, 1550, 1300, 1130.	
19	p-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ SO ₂	53	2.24(t,3H), 1.68(s,6H), 2.44(s,3H), 2.75(q,2H), 3.37(s,2H), 3.80(s,3H), 7.2- 7.8(m,7H).	2980, 1650, 1540, 1365, 1290, 1200, 1170, 1120.	137.1- 139.2
21	p-ClC ₆ H ₄ SO ₂	85	1.68 (s,3H), 2.42 (s,3H), 3.38(s,2H), 3.86(s,3H), 7.31(d,1H), 7.56(s,1H), 7.6-7.7 (m, 3H), 7.8-7.9(m,2H).	3000, 2950, 1650, 1550, 1400, 1380, 1305, 1210, 1185, 1130, 1090.	191.6- 193.6
24	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ SO ₂	79	1.66(s,6H), 2.34(s,3H), 3.35(s,2H), 3.91(s,3H), 7.2-7.9 (m,6H).	3000, 1680, 1560, 1410, 1310, 1190, 1140.	207.9- 210.0
25	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ SO ₂	61	1.69(s,6H), 2.46(s,3H), 3.38(s,2H), 3.81(s,3H), 3.90 (s,3H), 7.0-7.8(m,7H).	2960, 1660, 1600, 1530, 1370, 1300, 1170, 1120.	182.4- 183.4
26	p-NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂	90	1.67(s,6H), 2.38(s,3H), 3.37(s,2H), 3.94 (s,3H), 7.31(d,1H), 7.50(s,1H), 7.61(d,1H), 8.24(d,2H), 8.49(d,2H).	3100, 2980, 1665, 1535, 1410, 1290, 1190,1120.	216.9- 217.4
27	2,4,6- (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ SO ₂	77	1.65(s,6H), 2.31(s,3H), 2.33(s,3H), 2.59(s,6H), 3.34(s,2H), 3.77 (s,3H), 7.02(s,2H), 7.19(d,1H), 7.43(s,1H), 7.56(d,1H).	3130, 2980, 1670, 1540, 1380, 1300, 1180, 1130.	184.4- 188.0

表 5

化合物 No.	Q	收 率 (%)	¹ H-NMR (chloroform-d)	IR (KBr, cm ⁻¹)	mp °C
29	C ₇ H ₅ CO	48	2.22(t,3H), 1.68(s,6H), 2.41(s,3H), 2.53(q,2H), 3.37(s,2H), 3.72(s,3H), 7.43(d,1H), 7.60(s,1H), 7.60(d,1H).	3000, 1800, 1660, 1550, 1300, 1120.	
30	n-PrCO	42	1.11(t,3H), 1.6-1.9(m,2H), 1.60(s,6H), 2.41(s,3H), 2.47(t,2H), 3.37(s,2H), 3.72(s,3H), 7.43(d,1H), 7.60(s,1H), 7.60(d,1H).	2980, 1790, 1660, 1530, 1370, 1300, 1120, 1060.	
32	c-C ₆ H ₅ CO	82	1.20(d,4H), 1.60-1.74(m,1H), 1.68(s,6H), 2.41(s,3H), 3.36(s,2H), 3.70(s,3H), 7.36(d,1H), 7.63(d,1H), 7.77(s,1H).	2950, 1780, 1650, 1550, 1300, 1140, 1120.	
37	c-C ₈ H ₁₁ CO	62	1.1-2.0 (m,11H), 1.65(s,6H), 2.41(s,3H), 3.34(s,2H), 3.68(s,3H), 7.40(d,1H), 7.59(s,1H), 7.60(d,1H).	2950, 1780, 1705, 1650, 1550, 1450, 1300, 1120.	146.2- 171.0
39	C ₉ H ₅ CO	29	1.45(s,6H), 2.36(s,3H), 3.10(s,2H), 3.35(s,3H), 7.2- 7.9(m,8H).	2990, 2950, 1770, 1650, 1300, 1120.	
42	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	51	1.46(s,6H), 2.35(s,3H), 2.46(s, 3H), 3.08(s,2H), 3.74(s,3H), 7.2-7.9(m,7H).	2950, 1760, 1640, 1300, 1245, 1180, 1120.	184.8- 194.4
49	C ₉ H ₅ COCH ₃	83	1.66(s,6H), 2.41(s,3H), 3.37(s,2H), 3.56(s,3H), 3.82(s,2H), 7.32(s,1H), 7.35(s,5H), 7.40(d,1H), 7.66(d,1H).	3140, 3080, 3000, 1800, 1660, 1540, 1300, 1180.	
50	Et ₃ NH ⁺	99		3000, 2950, 1630, 1510, 1300, 1130.	

表 6

化合物 No.	Q	収 率 (%)	¹ H-NMR (chloroform-d)	IR (KBr, cm ⁻¹)	mp °C
51	i-PrNH ₃ ⁺	99	1.09(d,6H),1.63(s,6H), 2.40(s,3H),3.14(sep,1H), 3.36(s,2H),3.44(s,3H), 6.92(s,1H),7.24(d,1H), 7.56(d,1H).	3000, 1620, 1510, 1390, 1310, 1130, 930.	102.1- 106.1
52	Na	25		3500, 1630, 1450, 1300, 1120.	

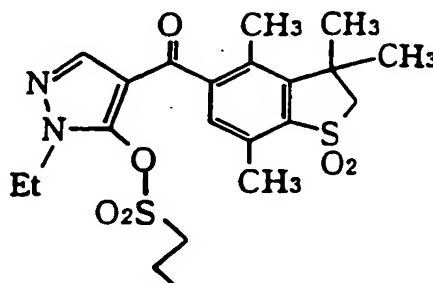
次に、除草剤実施例を示す。

(1) 除草剤の調製

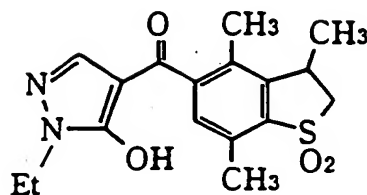
担体としてタルク（商品名：ジークライト、ジークライト工業（株）社製）97重量部、界面活性剤としてアルキルアリールスルホン酸塩（商品名：ネオベレックス、花王アトラス（株）社製）1.5重量部およびノニオン型とアニオン型の界面活性剤（ソルポール800A、東邦化学工業（株）社製）1.5重量部を均一に粉砕混合して水和剤用担体を得た。

この水和剤用担体90重量部と本発明化合物各10重量部を均一に粉砕混合してそれぞれ除草剤を得た。除草剤比較例については下記化合物（A）、（B）を同様の方法を調製した。

化合物（A）：WO96/25412記載の化合物



化合物 (B) : WO 9 7 / 0 8 1 6 4 記載の化合物



(2) 除草効果、作物薬害の判定基準

除草効果および作物薬害の基準は、

$$\text{残草重無処理比} = (\text{処理区の残草重} / \text{無処理区の残草重}) \times 100$$

で求め、以下の生物試験で適用した。

基準

除草効果	残草重無処理比 (%)
0	81 ~ 100
1	61 ~ 80
2	41 ~ 60
3	21 ~ 40
4	1 ~ 20
5	0

作物薬害	残草重無処理比 (%)
—	100
±	95 ~ 99
+	90 ~ 94
++	80 ~ 89
+++	0 ~ 79

(3) 生物試験 (畑地土壌処理試験, 化合物番号 1 ~ 4, 18, 30, 37,

39, 49, 50, 52 の化合物および化合物 (A)、(B))

畑地土壌を充填した 1 / 5000 アールのワグネルポットにイチビ、シロザ、アオゲイトウ、ブタクサ、エノコログサ、メヒシバの雑草種子およびトウモロコシの種子を播種し、覆土後、上記 (1) で得た所定量の除草剤を水に懸濁し 20

00リットル／ヘクタール相当の液量で土壌表面に均一にスプレー散布した。その後、温室内で育成し、処理後20日目に除草効果およびトウモロコシへの薬害を(2)の基準に従い判定した。結果を表7に示す。

土壌処理試験

表 7

除草剤 実施例 No.	薬量 g/ha	除草効果						作物薬害
		イチビ	シロザ	アオゲイトウ	ブタクサ	エノコログサ	メヒシバ	
1	80	5	5	5	5	5	5	—
2	80	5	5	5	5	5	5	—
3	80	5	5	5	5	5	5	—
4	80	5	5	5	5	5	5	—
18	80	5	5	5	4	5	5	—
30	80	4	5	5	5	5	5	—
37	80	5	5	5	5	5	5	—
39	80	5	5	5	5	5	5	—
49	80	5	5	5	5	5	5	—
50	80	5	5	5	4	5	5	—
52	80	4	5	5	4	4	5	—
化合物 (A)	80	2	2	0	1	1	1	—
化合物 (B)	80	1	4	1	2	5	5	—

表7の結果から、本発明除草剤は、トウモロコシに薬害を及ぼさず、且つ単子葉から双子葉までの広範な重要畑地雑草を低薬量で選択的に防除できることが確認された。これに対して化合物(A)は、明らかに除草効果が劣ることがわかる。特に、アオゲイトウに対する活性の違いは顕著である。また化合物(B)は、イチビ、ブタクサ、アオゲイトウに対する除草効果が劣ることが分かる。

(4) 生物試験(畑地茎葉処理試験, 化合物番号1~8, 12~15, 18,

19, 21, 24~27, 29, 30, 37, 39, 42, 49~52の
化合物および化合物(A)、(B))

畑地土壌を充填した1/5000アールのワグネルポットにイチビ、アオゲイトウ、ブタクサ、エノコログサ、メヒシバの雑草種子およびトウモロコシの種子を播種し、覆土後、温室内で育成し、これら植物の3~4葉期に上記(1)で得た所定量の除草剤を水に懸濁し2000リットル/ヘクタール相当の液量で茎葉部へ均一にスプレー散布した。その後温室内で育成し処理後30日目に除草効果およびトウモロコシへの薬害を(2)の基準に従い判定した。結果を表8、表9に示す。

表 8

畑地茎葉処理試験

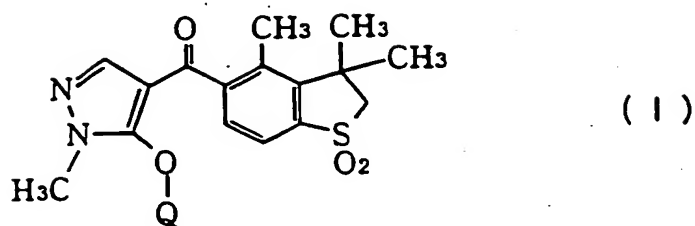
除草剤 実施例 No.	薬量 g/ha	除草効果					作物薬害
		イチビ	アオゲイトウ	ブタクサ	エノコログサ	メヒシバ	トウモロコシ
1	80	5	5	5	5	5	—
2	80	5	5	5	5	5	—
3	80	5	5	5	5	5	—
4	80	5	5	5	5	5	—
5	80	5	5	5	5	5	—
6	80	5	5	5	5	5	—
7	80	5	5	5	5	5	—
8	80	5	5	5	5	5	—
12	80	5	5	5	5	5	—
13	80	5	5	5	5	5	—
14	80	5	5	5	5	5	—
15	80	5	5	5	5	5	—
18	80	5	5	5	5	5	—
19	80	5	5	5	5	5	—
21	80	5	5	5	5	5	—
24	80	5	5	5	5	5	—
25	80	5	5	5	5	5	—
26	80	5	5	5	5	5	—

除草剤 実施例 No.	薬量 g/ha	除草効果					作物被害
		イチビ	アオゲイトウ	ブタクサ	エノコログサ	メヒシバ	トウモロコシ
27	80	5	5	5	5	5	—
29	80	5	5	5	5	5	—
30	80	5	5	5	5	5	—
37	80	5	5	5	5	5	—
39	80	5	5	5	5	5	—
42	80	5	5	5	5	5	—
49	80	5	5	5	5	5	—
50	80	5	5	5	5	5	—
51	80	5	5	5	5	5	—
52	80	5	5	5	5	5	—
化合物 (A)	80	2	0	2	1	1	—
化合物 (B)	80	2	2	5	4	5	++

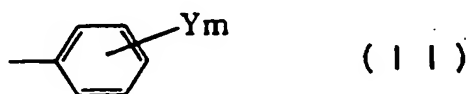
表 8、表 9 の結果から、本発明除草剤は、トウモロコシに薬害を及ぼさず、且つ単子葉から双子葉までの広範な重要畑地雑草を極めて低薬量で選択的に防除できることが確認された。これに対して化合物 (A) は、除草効果が劣ることがわかる。特に、アオゲイトウに対する活性の違いは顕著である。また、化合物 (B) はイチビ、アオゲイトウに対する除草効果は劣ることが分かる。

特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



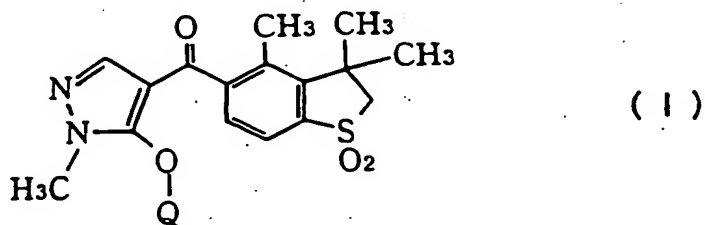
(式中、Qは水素原子、 $-\text{SO}_2-\text{R}'$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}'$ 基または $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{R}'$ 基を示し、 R' は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキル基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ ハロアルキル基または式 (II)



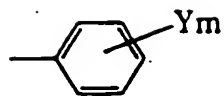
で示される基であり、Yはハロゲン原子、ニトロ基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルコキシ基または $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ ハロアルキル基、mは0～3の整数を示し、mが2または3の場合、各Yはたがいに同一でも異なってもよい。)で表されるピラゾール誘導体またはその塩。

(2) 塩がアルカリ金属塩または有機アミン塩である請求項1に記載のピラゾール誘導体またはその塩。

(3) 一般式 (I)



(式中、Qは水素原子、 $-\text{SO}_2-\text{R}'$ 基、 $-\text{CO}-\text{R}'$ 基または $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{R}'$ 基を示し、 R' は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキル基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ ハロアルキル基または式 (II)



(11)

で示される基であり、Yはハロゲン原子、ニトロ基、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または $C_1 \sim C_4$ ハロアルキル基、mは0～3の整数を示し、mが2または3の場合、各Yはたがいに同一でも異なってもよい。)で表されるピラゾール誘導体およびその塩の中から選ばれる少なくとも1種を有効成分として含有する除草剤。

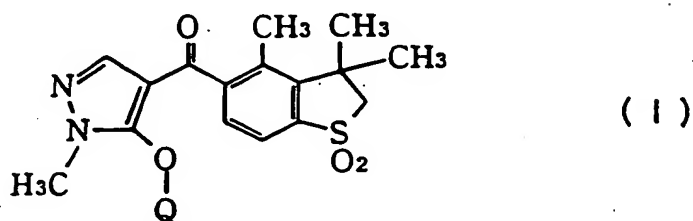
(4) トウモロコシ畑の雑草防除に用いられる請求項3に記載の除草剤。

(5) 製剤形態が水和剤、乳剤、粉剤または粒剤である請求項3に記載の除草剤。

発明の要約

トウモロコシに対する薬害がなく、広範な畑地雑草を低薬量で防除しうる新規なピラゾール誘導体、およびそれを用いた除草剤が開示されている。

本発明は、一般式 (I)



(QはH、 $-\text{SO}_2-\text{R}'$ 、 $-\text{CO}-\text{R}'$ 、 $-\text{CH}_2\text{CO}-\text{R}'$ を示し、 R' は $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ アルキル基、 $\text{C}_3\sim\text{C}_8$ シクロアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ ハロアルキル基、特定の置換基を有していてもよいフェニル基である。)

で表されるピラゾール誘導体またはその塩、並びにこのピラゾール誘導体や塩を有効成分として含有する除草剤を提供する。